

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-080288

(43)Date of publication of application : 21.03.2000

(51)Int.Cl. C08L101/02  
 C08F290/06  
 C08L 23/00  
 C08L 25/04  
 C08L 27/02  
 C08L 31/02  
 C08L 33/08  
 C08L 33/20  
 C08L 33/26  
 //(C08L101/02  
 C08L 57:00 )

(21)Application number : 11-209318

(71)Applicant : ROHM &amp; HAAS CO

(22)Date of filing : 23.07.1999

(72)Inventor : SOLOMON ROBERT DAVID  
 GREENBLATT DAVID GARY

(30)Priority

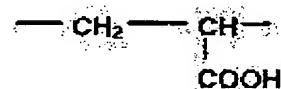
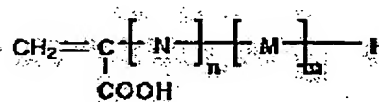
Priority	98 93995	Priority	24.07.1998	Priority	US
----------	----------	----------	------------	----------	----

## (54) POLYMER DISPERSOID

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an aqueous copolymer dispersoid which is made of a carboxylic acid-including polymer and can exhibit low viscosity over a wide pH range by the emulsion polymerization of a specific monomer mixture.

SOLUTION: An aqueous copolymer dispersoid, having pref. 40-70 wt.% polymer solid content, is obtained by the emulsion polymerization of a monomer mixture comprising (A) 0.1-20 wt.% oligomer having unsaturated end group, expressed by formula I [N is a residue of formula II; M is a residue from an ethylenic unsaturated monomer; N and M are randomly situated in the oligomer; (m) is the total number of M and is 0-47; (n) is the total number of N and is 2-140; (n)+(m) is 3-150], (B) 80-99.9 wt.% at least two monomers selected from a 1-24C alcohol (meth)acrylate, a (meth)acrylamide and a vinyl ester of a 1-20C carboxylic acid, and (C) 0-10 wt.% other comonomer.



II.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

(19) 日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開 2000-80288

(P 2000-80288A)

(43) 公開日 平成12年3月21日 (2000. 3. 21)

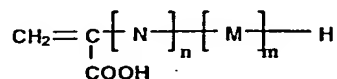
(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ド' (参考)
C 0 8 L	101/02	C 0 8 L	101/02
C 0 8 F	290/06	C 0 8 F	290/06
C 0 8 L	23/00	C 0 8 L	23/00
	25/04		25/04
	27/02		27/02
審査請求 未請求 請求項の数 1 0		OL	(全 1 1 頁) 最終頁に続く
(21) 出願番号	特願平11-209318	(71) 出願人	590002035 ローム アンド ハース カンパニー ROHM AND HAAS COMPA NY アメリカ合衆国 19106-2399 ペンシル バニア州 フィラデルフィア, インディベ ンデンス モール ウェスト 100
(22) 出願日	平成11年7月23日 (1999. 7. 23)	(72) 発明者	ロバート・デービッド・ソロモン アメリカ合衆国ペンシルバニア州18964, スーダートン, ロバーツ・ロード・135
(31) 優先権主張番号	60/093995	(74) 代理人	100073139 弁理士 千田 稔 (外1名)
(32) 優先日	平成10年7月24日 (1998. 7. 24)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 重合体分散物

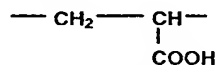
(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 塗料などに使用される重合体分散物を提供する。

【解決手段】 a) 式



の末端不飽和オリゴマー、0. 1 ~ 2 0 重量% [Nは式



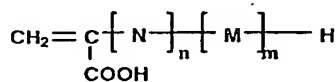
の残基、Mはエチレン性不飽和単量体の残基でNおよびM残基はランダムに配置され、mは0 ~ 4 7、nは2 ~ 1 4 0、nとmの和は3 ~ 1 5 0] ; b) アクリル酸およびメタアクリル酸とC<sub>1</sub> ~ 2 4 アルコールのエステル、アクリル酸およびメタアクリル酸のアミド、C<sub>1</sub> ~ 2 0 カルボン酸のビニルエステル、C<sub>2</sub> ~ 6 までのビニル芳香族化合物、C<sub>3</sub> ~ 6 エチレン性不飽和ニトリル、ハロゲン化ビニル、C<sub>2</sub> ~ 8 オレフィン性二重結合を含む非芳香族炭化水素、から選択される少なくとも2つの単量体、8 0 ~ 9 9. 9 重量%その他を含む単量体

混合物の乳化重合によって形成される共重合体の水性分散物。

【特許請求の範囲】

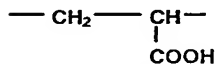
【請求項1】 a) 1以上の、式

【化1】



の末端不飽和オリゴマー、0.1～20重量%〔式中、Nは式

【化2】



の残基であり；Mはエチレン性不飽和単量体の残基であり；該NおよびM残基は該オリゴマー中にランダムに配置され；mは該オリゴマー中のM残基の総数であり、0～47の範囲であり；nは該オリゴマー中のN残基の総数であり、2～140の範囲であり；さらにnとmの和は3～150の範囲である。〕；

b) アクリル酸およびメタアクリル酸と1～24個の炭素を有するアルコールのエステル、アクリル酸およびメタアクリル酸のアミド、1～20個の炭素を有するカルボン酸のビニルエステル、20個までの炭素を有する化合物を含むビニル芳香族化合物、3～6個の炭素を有するエチレン性不飽和二トリル、ハロゲン化ビニル、および2～8個の炭素と少なくとも1つのオレフィン性二重結合を含む非芳香族炭化水素、からなる群から選択される少なくとも2つの単量体、80～99.9重量%；さらに

c) 他の共重合可能な単量体、0～10重量%を含む単量体混合物の乳化重合によって形成される共重合体の水性分散物。

【請求項2】 該分散物が40～70重量%の範囲の重合体固形分量を有する請求項1記載の水性分散物。

【請求項3】 単量体混合物が、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、アクリル酸、メタアクリル酸、クロトン酸、フマル酸、マレイン酸、モノメチルイタコネート、モノメチルフマレート、モノブチルフマレート、無水マレイン酸、置換アクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、アセトアセトキシエチルメタアクリレート、アクロレイン、メタアクロレイン、ジシクロペンタジエニルメタアクリレート、ジメチルメターイソプロベニルベンジルイソシアネート、イソシアナトエチルメタアクリレート、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、エチレン、プロピレン、N-ビニルピロリドン、およびN、N'-ジメチルアミノ（メタ）アクリレートからなる群から選択される他の共重合可能な単量体c)を10重量%まで含む請求項1記載の水性分散物。

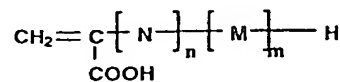
【請求項4】 分散物の重合体粒子が250nm以下の平均直径を有する請求項1記載の水性分散物。

【請求項5】 分散物の重合体粒子が40～100nm

の平均直径を有する請求項4記載の水性分散物。

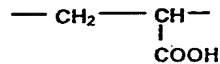
【請求項6】 a) 1以上の、式

【化3】



の末端不飽和オリゴマー、0.1～20重量%〔式中、Nは式

【化4】



の残基であり；Mはエチレン性不飽和単量体の残基であり；該NおよびM残基は該オリゴマー中にランダムに配置され；mは該オリゴマー中のM残基の総数であり、0～47の範囲であり；nは該オリゴマー中のN残基の総数であり、2～140の範囲であり；さらにnとmの和は3～150の範囲である。〕；

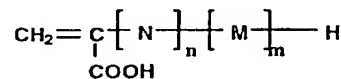
b) アクリル酸およびメタアクリル酸と1～24個の炭素を有するアルコールのエステル、アクリル酸およびメタアクリル酸のアミド、1～20個の炭素を有するカルボン酸のビニルエステル、20個までの炭素を有する化合物を含むビニル芳香族化合物、3～6個の炭素を有するエチレン性不飽和二トリル、ハロゲン化ビニル、および2～8個の炭素と少なくとも1つのオレフィン性二重結合を含む非芳香族炭化水素、からなる群から選択される少なくとも2つの単量体、80～99.9重量%；さらに

c) 他の共重合可能な単量体、0～10重量%を含む単量体混合物を0.2～10重量%の陰イオン性乳化剤の存在下でフリーラジカル重合条件下に暴露することを含む、平均粒子直径250nm以下を有する乳化重合体の製造方法。

【請求項7】 分散物中の重合体固形分の重量%が40～70重量%である請求項6記載の方法。

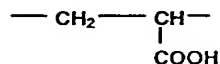
【請求項8】 a) 1以上の、式

【化5】



の末端不飽和オリゴマー、0.1～20重量%〔式中、Nは式

【化6】



の残基であり；Mはエチレン性不飽和単量体の残基であり；該NおよびM残基は該オリゴマー中にランダムに配置され；mは該オリゴマー中のM残基の総数であり、0～47の範囲であり；nは該オリゴマー中のN残基の総数であり、2～140の範囲であり；さらにnとmの和は3～150の範囲である。〕；

b) アクリル酸およびメタアクリル酸と1~24個の炭素を有するアルコールのエステル、アクリル酸およびメタアクリル酸のアミド、1~20個の炭素を有するカルボン酸のビニルエステル、20個までの炭素を有する化合物を含むビニル芳香族化合物、3~6個の炭素を有するエチレン性不飽和ニトリル、ハロゲン化ビニル、および2~8個の炭素と少なくとも1つのオレフィン性二重結合を含む非芳香族炭化水素、からなる群から選択される少なくとも2つの単量体、80~99.9重量%；さらに

c) 他の共重合可能な単量体、0~10重量%を含む単量体混合物の乳化重合によって形成される少なくとも1つの共重合体を含み、マルチモーダル粒子サイズ分布を有する、重合体粒子の水性分散物。

【請求項9】 マルチモーダル粒子サイズ分布の少なくとも1つのモードが40~100nmの平均粒子直径を有する請求項8記載の水性分散物。

【請求項10】 40~100nmの平均粒子直径を有する少なくとも1つのモードの過半量が前記の少なくとも1つの共重合体を含む請求項9記載の水性分散物。

【発明の詳細な説明】

【0001】 本発明は重合体分散物に関する。特に、本発明は広いpHの範囲にわたり低粘度を示すことができる重合体分散物に関する。

【0002】 カルボン酸含有重合体の水性分散物は、被覆組成物におけるバインダーとしての使用を含む、多くの用途を有することが知られている。典型的には、これらの重合体分散物は、アクリル酸(AA)またはメタアクリル酸(MAA)のような、カルボン酸含有単量体を20重量%まで含むエチレン性不飽和単量体の混合物の乳化重合によって形成される。そのような重合体分散物は、低いpHレベル、例えばpH3~5で、相対的に低粘度を示すが、より高いpHレベル、例えばpH8~10で、有意により高い粘度を示す傾向がある。低粘度の重合体分散物は、より高い重合体固形分、例えば50重量%の重合体固形分、を含有するように配合することができるが、これに対して高粘度の分散物はより低い重合体固形分、例えば40重量%の重合体固形分、を含有するように配合することができるだけである。よって、輸送コストを最小にするために、重合体製造者は、低いpHで、高い重合体固形分の分散物を顧客に供給するのを好む。

【0003】 塗料のような被覆組成物は通常8~10の範囲のpHで配合され、さらに重合体製造者は直ちに使える分散物を被覆製造者に供給することを好むので、好ましくは、重合体分散物は適当な高いpHで供給される。しかし、高いpHで、高固形分の重合体分散物を配合して塗料にすることは、結果として配合物の凝集またはゲル化を招くこととなる。よって、従来から、高いpHで供給されているカルボン酸含有重合体分散物は、比

較的低固形分量を有し、および/または多量の陰イオン性界面活性剤を含む。これは、重合体製造者は分散物の相対的により多くの水を輸送しなければならないので、重合体製造者の輸送コストがより高く、被覆性組成物が相対的により多量の水および/または界面活性剤を含まなければならないことを意味する。

【0004】 これらの問題は、重合体の粒子サイズが非常に小さい、例えば100nm以下であることが要求される、高固形分重合体分散物を製造することが望まれるところで特に深刻である。これらの分散物は高いpHで高度に粘稠でありがちであり、よって、相対的に低い重合体固形分においてもそれらの製造を可能にするために、非常に高レベルの陰イオン性界面活性剤を必要とする。

【0005】 0.1~5重量%の $\alpha$ 、 $\beta$ 不飽和モノカルボン酸を含む、種々のエチレン性不飽和単量体を含む単量体混合物からの微細粒状プラスチック分散物の製造方法が米国特許第A4193902号に開示されている。その方法は、単量体混合物を開始剤と同時に、0.5~10重量%の陰イオン性乳化剤を含む水性液に計量しながら供給し、単量体を重合して分散物を形成させ、分散物をpH7~10に調節することを含む。単量体の水に対する量比は、得られた分散物が20~45%の固形分のみを有することとなるように選択される。

【0006】 8~20重量%のオレフィン性不飽和 $C_{30}$ ~ $C_{60}$ モノまたは $C_{40}$ ~ $C_{60}$ ジカルボン酸またはカルボン酸無水物を含む単量体混合物から形成される重合体の分散物は米国特許第A5356968号に開示される。10~60重量%の固形分を含むことができるその分散物は、少なくとも2つの陰イオン性乳化剤および任意に1以上の非イオン性乳化剤を含む乳化剤混合物の存在下での、単量体の乳化重合によって得られる。その混合物は単量体の重量に基づいて0.5~7重量%の量で存在する。分散物中の重合体の平均粒子サイズは60~100nmである。約pH7~10で粘度の増加がわずかなものが開示されているけれども、相対的に大量のフリーラジカル開始剤が必要とされ、pHが7~10に増加するに伴う粘度の増加はいまだかなり顕著である。

【0007】 米国特許第A5141814号は非イオン的に安定化された、最大平均直径100nmの、コアが付加重合体を含み水に不溶性であり、さらに、シースが1鎖あたり6~25のオキシアルキレン単位の平均鎖長のポリオキシアルキレン鎖を含む、コア-シース付加重合体(core-sheath addition polymer)を開示する。少なくとも鎖の20パーセントがコアと共有結合されており、コアとシースの質量比が98:2~60:40であるような充分な鎖がコア上に存在する。これら立体的に安定化された分散物は、相対的にpHの変化に影響されないことが記載され、さらに分散物は高い固形分量を有することが例示されるけれ

ども、少量のみ、例えばコア重合体の5重量%まで、の  
 アクリル酸およびメタアクリル酸のようなイオン性単量  
 体が許容されることができる。さらに、ポリオキシアル  
 キレンの使用を減少または除去するために周囲圧 (en  
 v i r o n m e n t a l p r e s s u r e s) 下に製  
 造される。

【0008】ドイツ国特許第A4026640号におい  
 て、オリゴマー性カルボン酸がオレフィン性不飽和単量  
 体の乳化重合のための安定剤として使用されることがで  
 き、これは、非凝集性であり、非常に剪断安定性である  
 微細粒状重合体分散物を生じさせる。分散物は100n  
 mより小さい平均粒子径を有する分散された重合体を2  
 0~65重量%含むことができる。実施例においては、  
 安定剤が重合体の16~46重量%の量で存在する。オリ  
 ゴマー性カルボン酸がカルボン酸含有重合体分散物を  
 安定化するのに役立つことの開示も示唆もない。

【0009】重合体幹にその末端で結合されたカルボン  
 酸官能性マクロモノマーを有するグラフト共重合体を含  
 む水性被覆剤およびラッカー組成物が国際出願第A95  
 32228号および国際出願第A95322255号の  
 それぞれに記載されている。参考文献は概して、アクリ  
 ル酸、メタアクリル酸、マレイン酸、イタコン酸および  
 それらの酸無水物のようなカルボン酸官能性単量体から  
 重合されたマクロモノマーに関するが、メタアクリル酸  
 ベースのマクロモノマーが明らかに好ましく、さらに、  
 これらメタアクリル酸ベースのマクロモノマーだけが例  
 示されている。メタアクリル酸ベースのマクロモノマー  
 から形成された共重合体の高固形分散物は小さな粒子  
 サイズで製造されることができる。しかし、実施例は

(例えば、実施例8参照)、メタアクリル酸ベースのマ  
 クロモノマーから形成された共重合体がpH9の様な高  
 いpHで低粘度を示すことができないことを示す。

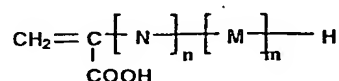
【0010】本発明の目的は、広いpHの範囲にわたり  
 低粘度を示すことができるカルボン酸含有重合体の分散  
 物を提供することである。本発明のさらなる目的は、公  
 知の乳化重合技術によって製造されることができ、さら  
 に多量の陰イオン性界面活性剤の使用を本質的に要求し  
 ない分散物の提供である。

【0011】本発明は、

a) 1以上の、式

【0012】

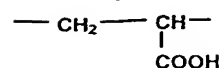
【化7】



【0013】の末端不飽和オリゴマー、0.1~20重  
 量%〔式中、Nは式

【0014】

【化8】



【0015】の残基であり；Mはエチレン性不飽和単量  
 体の残基であり；該NおよびM残基は該オリゴマー中に  
 ランダムに配置され；mは該オリゴマー中のM残基の総  
 数であり、0~47の範囲であり；nは該オリゴマー中  
 のN残基の総数であり、2~140の範囲であり；さら  
 にnとmの和は3~150の範囲である。〕；さらに  
 b) アクリル酸およびメタアクリル酸と1~24個の炭  
 素を有するアルコールのエステル、アクリル酸およびメ  
 タアクリル酸のアミド、1~20個の炭素を有するカル  
 ボン酸のビニルエステル、20個までの炭素を有する化  
 合物を含むビニル芳香族化合物、3~6個の炭素を有す  
 るエチレン性不飽和二トリル、ハロゲン化ビニル、およ  
 び2~8個の炭素と少なくとも1つのオレフィン性二重  
 結合を含む非芳香族炭化水素、からなる群から選択され  
 る少なくとも2つの単量体、80~99.9重量%、を  
 含む単量体混合物の乳化重合によって形成される共重合  
 体の水性分散物が提供される。

【0016】「該NおよびM残基は該オリゴマー中にラ  
 ンダムに配置され」の用語は、末端不飽和部分に隣接す  
 る残基がNまたはM残基であることができ、末端不飽和  
 部分に隣接する残基に隣接する残基がNまたはM残基で  
 あることができ、以下同様であることを意味する。

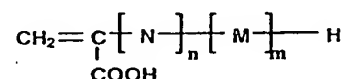
【0017】驚くべきことに、本発明の水性分散物は相  
 対的に高い酸含量であることができるけれども、それら  
 は広いpHの範囲にわたり低粘度を示すことができる。  
 この分散物が広いpHの範囲にわたり低粘度を示すこと  
 ができることは、高固形分含有、高pHの分散物を製造  
 することを重合体製造者に可能にする。さらに、それは  
 超微細粒子径の分散物を製造することを重合体製造者に  
 可能にする。

【0018】本発明の他の態様においては、

a) 1以上の、式

【0019】

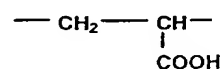
【化9】



【0020】の末端不飽和オリゴマー、0.1~20重  
 量%〔式中、Nは式

【0021】

【化10】



【0022】の残基であり；Mはエチレン性不飽和単量  
 体の残基であり；該NおよびM残基は該オリゴマー中に  
 ランダムに配置され；mは該オリゴマー中のM残基の総  
 数であり、0~47の範囲であり；nは該オリゴマー中  
 のN残基の総数であり、2~140の範囲であり；さら

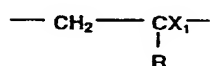
にnとmの和は3~150の範囲である。〕、さらにb) アクリル酸およびメタアクリル酸と1~24個の炭素を有するアルコールのエステル、アクリル酸およびメタアクリル酸のアミド、1~20個の炭素を有するカルボン酸のビニルエステル、20個までの炭素を有する化合物を含むビニル芳香族化合物、3~6個の炭素を有するエチレン性不飽和ニトリル、ハロゲン化ビニル、および2~8個の炭素と少なくとも1つのオレフィン性二重結合を含む非芳香族炭化水素、からなる群から選択される少なくとも2つの単量体、80~99.9重量%、を含む単量体混合物を0.5~10重量%の陰イオン性乳化剤の存在下でフリーラジカル重合条件下に暴露することを含む、平均粒子径250nm以下を有する乳化重合体の製造方法が提供される。好ましくは、方法は該分散物をpH7~10に調節するさらなる工程を含む。

【0023】重合されて本発明の重合体分散物を形成する単量体混合物は、好ましくは1~10重量%、より好ましくは2~8重量%の該末端不飽和オリゴマーa)を含む。好適な末端不飽和オリゴマーa)は公知である。好ましくは、該末端不飽和オリゴマーは、先に定義されたもののうち、mが0~20の範囲であり、nが3~20の範囲のものである。より好ましくは、mは0であり、nは3~10の範囲である。オリゴマーa)の製造に適する方法は米国特許第A4056559号、米国特許第A5710227号、米国特許第A5587431号、米国特許第A4680352号、米国特許第A4694054号および欧州特許第0779305号に開示される。

【0024】Mは好ましくは式

【0025】

【化11】



【0026】〔式中、X<sub>1</sub>は-Hまたは-CH<sub>3</sub>であり、Rはフェニルラジカル、ビニルラジカル、-CONH<sub>2</sub>、-CNまたは-COOX<sub>2</sub>であり、X<sub>2</sub>は(C<sub>1</sub>~C<sub>8</sub>)アルキルラジカル、ビニルラジカル、またはアリルラジカルである。〕の残基である。より好ましくは、Mは、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、エチルヘキシルアクリレート、スチレン、イソプレン、ブタジエン、酢酸ビニル、アクリルアミド、アクリロニトリル、アリルメタアクリレート、メチルメタアクリレート、エチルメタアクリレートおよびブチルメタアクリレートからなる群から選択される1以上のエチレン性不飽和単量体の残基である。

【0027】好適な単量体b)は(C<sub>1</sub>~C<sub>24</sub>)アルキル(メタ)アクリレート、好ましくは(C<sub>1</sub>~C<sub>8</sub>)アルキル(メタ)アクリレート、最も好ましくはメチルメタアクリレート、エチルメタアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、ブチルメタアクリレ

ートおよび2-エチルヘキシルアクリレート、およびグリシジル(メタ)アクリレート、好ましくはグリシジルのメタアクリレートである。アクリル酸およびメタアクリル酸のアミドとしては好ましくはアクリルアミドである。1~20個の炭素を有するカルボン酸のビニルエステルとしては好ましくはラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、プロピオン酸ビニルおよび酢酸ビニルであり、最も好ましくは酢酸ビニルである。20個までの炭素を有するビニル芳香族化合物としては好ましくはビニルトルエン、スチレン、メチルスチレン、ブチルスチレンおよびデシルスチレンであり、最も好ましくはスチレンである。3~6個の炭素を有するエチレン性不飽和ニトリルとしては好ましくはアクリロニトリルおよびメタアクリロニトリルである。ハロゲン化ビニルとしては好ましくは塩化ビニルおよび塩化ビニリデンである。2~8個の炭素および少なくとも1つのオレフィン性二重結合を有する非芳香族炭化水素としては好ましくは、ブタジエン、イソプレンおよびクロロプレンである。

【0028】単量体b)は好ましくは、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、オレイル(メタ)アクリレート、パルミチル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、スチレン、ブタジエン、酢酸ビニル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アクリロニトリル、メタアクリロニトリル、アクリルアミドおよびグリシジルのメタアクリレートからなる群から選択される。

【0029】重合されて本発明の重合体分散物を形成する単量体混合物は、他の共重合可能な単量体を10重量%まで任意に含むことができる。好適な他の共重合可能な単量体は、好ましくは、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、アクリル酸、メタアクリル酸、クロトン酸、フマル酸、マレイン酸、モノメチルイタコネート、モノメチルフマレート、モノブチルフマレート、無水マレイン酸、置換アクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、アセトアセトキシエチルメタアクリレート、アクロレイン、メタアクロレイン、ジシクロペンタジエニルメタアクリレート、ジメチルメタ-イソプロベニルベンジルイソシアネート、イソシアナトエチルメタアクリレート、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、エチレン、プロピレン、N-ビニルピロリドン、およびN,N'-ジメチルアミノ(メタ)アクリレートからなる群から選択される。

【0030】本発明の分散物の重合体粒子は、好ましくは250nm以下の平均直径を有し、より好ましくは100nm以下であり、最も好ましくは40~100nm

10

20

30

40

50

の範囲である。

【0031】本発明の重合体分散物は、20重量%までのモノー、またはジカルボン酸単量体を含む単量体混合物の乳化重合に適する任意の乳化重合技術によって形成されることができる。そのような技術は公知である。例えば、米国特許第A5356968号に開示されている乳化重合プロセスは本発明の重合体分散物の製造に非常に適する。

【0032】乳化重合は陰イオン性乳化剤の存在下で行われなければならない。そのような乳化剤は公知であり、特に硫酸のアルカリ金属塩、エトキシ化されることができるアルカリフェノールまたはアルコールのセミエステル、エトキシ化アルコールの硫酸塩、リン酸エステル、アルキルおよびアリアルスルホスクシネート、および、アルキルまたはアリアルスルホン酸を特に含むが、これらに限定されるものではない。

【0033】本発明の乳化重合体の分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定して、好ましくは200万以下であり、より好ましくは100万以下である。本発明の方法は、100万より大きい分子量を有する乳化重合体を製造するのに使用されることができるけれども、100万以下の分子量を有する乳化重合体の製造に特に適する。

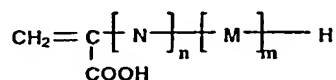
【0034】本発明による水性分散物はマルチモーダル(multimodal)、例えばバイモーダル(bimodal)、粒子サイズ分布を有する水性分散物の製造に使用されることができる。

【0035】よって、本発明のさらなる態様においては、

a) 1以上の、式

【0036】

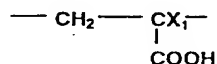
【化12】



【0037】の末端不飽和オリゴマー、0.1~20重量%〔式中、Nは式

【0038】

【化13】



【0039】の残基であり；X<sub>1</sub>はHおよびCH<sub>3</sub>からなる群から選択され；Mはエチレン性不飽和単量体の残基であり；該NおよびM残基は該オリゴマー中にランダムに配置され；mは該オリゴマー中のM残基の総数であり、0~47の範囲であり；nは該オリゴマー中のN残基の総数であり、2~140の範囲であり；さらにnとmの和は3~150の範囲である。〕；

b) アクリル酸およびメタアクリル酸と1~24個の炭素を有するアルコールのエステル、アクリル酸およびメ

タアクリル酸のアミド、1~20個の炭素を有するカルボン酸のビニルエステル、20個までの炭素を有する化合物を含むビニル芳香族化合物、3~6個の炭素を有するエチレン性不飽和二トリル、ハロゲン化ビニル、および2~8個の炭素と少なくとも1つのオレフィン性二重結合を含む非芳香族炭化水素、からなる群から選択される少なくとも2つの単量体、80~99.9重量%；さらに

c) 他の共重合可能な単量体、0~10重量%を含む単量体混合物の乳化重合によって形成される少なくとも1つの共重合体を含み、マルチモーダル粒子サイズ分布を有する、重合体粒子の水性分散物が提供される。

【0040】好ましくは、マルチモーダル粒子サイズ分布のモードの少なくとも1つは40~100nmの平均粒子直径を有する。より好ましくは、40~100nmの平均粒子直径を有する少なくとも1つのモードの過半量は、前記の少なくとも1つの共重合体を含む。

【0041】バイモーダル乳化重合体の製造および使用は、例えば、米国特許第A4539361号および米国特許第A5624992号に開示されるように、当業者に公知である。特に、本発明は、pHまたは粘度の制限なしに高固形分で、粒子サイズで4~10倍の違いを有する粒子を含む、安定な乳化重合体を製造するのに役立つことができる。

【0042】本発明の重合体分散物は、限定するものではないが、ペイント、プライマーおよびワニスのような被覆剤、不織布およびテキスタイルのためのバインダー、顔料分散剤のような分散剤、紙用塗料、皮革処理剤、接着剤、フロアポリッシュ、コーキング材およびエラストマー性壁マスチックを含む、様々な適用のための組成物中にまたは組成物として使用されることができる。分散物は単独でまたは1以上の他の重合体分散物と組み合わせて使用されることができる。

【0043】本発明は、例示のみを目的として記載される好ましい態様の次の実施例によってより明確に記載され、さらに以下に示される比較例と比較されることができる。

【0044】実施例

末端不飽和オリゴマーの製造

オリゴマーA、BおよびCは実質的に米国特許第A5710227号に記載された方法によって製造された。オリゴマーは中和されなかった。オリゴマーAは水中に29%の固形分、Mw=1199、Mn=485で製造された。オリゴマーBは水中に30%の固形分で製造され、次いで真空中で水が減少させられ66%の固形分、Mw=336、Mn=204の材料を得た。オリゴマーCは27%の固形分、Mw=595、Mn=390で製造された。

【0045】比較例No. 1 (5%MAA)

乳化重合体が公知の方法で(実質的に米国特許第A53

56968号に記載された方法によって)製造された。単量体の混合物は210gの脱イオン水、7.7gのラウリル硫酸のアンモニウム塩、408gのメチルメタクリレート、255gの2-エチルヘキシルアクリレート、18gのスチレンおよび36gのメタアクリル酸を混合することによって調製された。単量体混合物は標準の条件下で混合することにより乳化された。350gの脱イオン水および58gのラウリル硫酸のアンモニウム塩が3リットルフラスコに充填され、内容物は83-85℃に加熱された。40gの乳化単量体混合物がフラスコに充填され、続いて、9.8gの18%過硫酸アンモニウムの水性溶液を充填した。4℃の発熱後、乳化単量体混合物と58gの0.6%過硫酸アンモニウムの水性溶液が、内容物の温度を83-85℃に維持しつつ150分にわたり、一定速度で別々に添加された。添加完了後、フラスコの内容物は65℃に冷却された。残りの単量体は水性硫酸第1鉄、水性ターシャリーブチルヒドロペルオキシド、およびスルホキシレートホルムアルデヒドナトリウムの逐次的添加によって減少させられた。重合体はアンモニアでpH7.4に中和され、KathonブランドLX殺生物剤が添加された。生成物は脱イオン水で希釈され42.4重量%の重合体固形分レベルを提供した。ラテックスは60nmの平均粒子径および1000cps(センチポアズ)の粘度を有していた。

#### 【0046】比較例No. 2および3

比較例No. 2および3は比較例No. 1と実質的に同じ方法で製造された。比較例No. 2および3は組成、酸レベルおよび固形分において異なっていた。

#### 【0047】比較例No. 2 (8%MAA)

乳化単量体混合物の比率は、200gの脱イオン水、7.7gのラウリル硫酸のアンモニウム塩、394gのメチルメタアクリレート、248gの2-エチルヘキシルアクリレート、18gのスチレン、および58gのメタアクリル酸、および4gのn-ドデシルメルカプタンであった。初期の反応器充填物は691gの脱イオン水、58gのラウリル硫酸のアンモニウム塩であった。最終的なラテックスは37.6重量%の固形分、平均粒子径48nm、pH=6.4および粘度768cpsであった。

#### 【0048】比較例No. 3 (8%MAA)

この乳化単量体混合物の比率は、200gの脱イオン水、7.7gのラウリル硫酸のアンモニウム塩、394gのメチルメタアクリレート、248gの2-エチルヘキシルアクリレート、18gのスチレン、および58gのメタアクリル酸、および4gのn-ドデシルメルカプタンであった。初期の反応器充填物は350gの脱イオン水、58gのラウリル硫酸のアンモニウム塩であった。最終的なラテックスは43.9重量%の固形分、平均粒子径61nm、pH=6.7および粘度1444cpsであった。

#### 【0049】実施例No. 4 (5%オリゴマーA)

乳化重合体は、実質的に、公知の方法である比較例1に記載されたように製造された。単量体の混合物は223gの脱イオン水、9.5gのラウリル硫酸のアンモニウム塩、509gのメチルメタアクリレート、304gの2-エチルヘキシルアクリレート、22gのスチレンおよび152gのオリゴマーAの29%水性溶液を混合することによって調製された。単量体混合物は標準の条件下で混合することにより乳化された。510gの脱イオン水および71gのラウリル硫酸のアンモニウム塩が3リットルフラスコに充填され、内容物は83-85℃に加熱された。40gの乳化単量体混合物がフラスコに充填され、続いて、12.2gの18%過硫酸アンモニウムの水性溶液を充填した。4℃の発熱後、乳化単量体混合物と45gの1.0%過硫酸アンモニウムの水性溶液が、内容物の温度を83-85℃に維持しつつ150分にわたり、一定速度で、別々に添加された。添加完了後、フラスコの内容物は65℃に冷却された。残りの単量体は水性硫酸第1鉄、水性ターシャリーブチルヒドロペルオキシド、およびスルホキシレートホルムアルデヒドナトリウムの逐次的添加によって減少させられた。重合体はアンモニアでpH4.2に中和され、KathonブランドLX殺生物剤が添加された。生成物は脱イオン水で希釈され44.0重量%の重合体固形分レベルを提供した。ポリマー分散物は62nmの平均粒子径および41cpsの粘度を有していた。

#### 【0050】実施例No. 5から8

実施例No. 5から8は実質的に実施例No. 4と同じ方法で製造されたが、組成、オリゴマーレベル、および固形分において異なっていた。

#### 【0051】実施例No. 5 (5%オリゴマーA、高固形分)

用いられた単量体の比率は、421gのメチルメタアクリレート、392gの2-エチルヘキシルアクリレート、22gのスチレンおよび152gのオリゴマーAの29%水性溶液であった。乳化単量体混合物および45gの1.0%過硫酸アンモニウムの水性溶液が、一定速度で、別々に、360gの脱イオン水、71gのラウリル硫酸のアンモニウム塩に添加された。最終的なラテックスは83nmの平均粒子径、pH=3.7、および308cpsの粘度を有し、48.9重量%の重合体固形分であった。

#### 【0052】実施例No. 6 (5%オリゴマーB)

用いられた単量体の比率は、509gのメチルメタアクリレート、304gの2-エチルヘキシルアクリレート、22gのスチレンおよび66gのオリゴマーBの66%水性溶液であった。単量体混合物および45gの1.0%過硫酸アンモニウムの水性溶液が、一定速度で、別々に、510gの脱イオン水、71gのラウリル硫酸のアンモニウム塩に添加された。最終的なラテック



スは 62 nm の平均粒子径、 $pH=3.8$ 、および 29 cps の粘度を有し、43.5 重量%の重合体固形分であった。

【0053】実施例 No. 7 (2%オリゴマー A)  
用いられた単量体の比率は、430 g のメチルメタアクリレート、409 g の 2-エチルヘキシルアクリレート、22 g のスチレンおよび 61 g のオリゴマー A の 29% 水性溶液であった。単量体混合物および 45 g の 1.0% 過硫酸アンモニウムの水性溶液が、一定速度で、別々に、525 g の脱イオン水、56 g のラウリル硫酸のアンモニウム塩に添加された。最終的なラテックスは 86 nm の平均粒子径、 $pH=5.8$ 、および 55 cps の粘度を有し、44.7 重量%の重合体固形分であった。

【0054】実施例 No. 8 (8%オリゴマー A)  
用いられた単量体の比率は、408 g のメチルメタアクリレート、379 g の 2-エチルヘキシルアクリレート、22 g のスチレンおよび 243 g のオリゴマー A の 29% 水性溶液であった。単量体混合物および 45 g の 1.0% 過硫酸アンモニウムの水性溶液が、一定速度で、別々に、510 g の脱イオン水、56 g のラウリル硫酸のアンモニウム塩に添加された。最終的なラテックスは 93 nm の平均粒子径、 $pH=4.5$ 、および 26 cps の粘度を有し、44.8 重量%の重合体固形分であった。

【0055】比較例 No. 9 (5%MAA)  
この乳化重合体は公知の方法（実質的には米国特許第 A 5356968 号に記載されたような）で製造された。単量体の混合物は 255 g の脱イオン水、7.4 g のラウリル硫酸のナトリウム塩、441 g のメチルメタアクリレート、374 g のブチルアクリレート、および 43.4 g のメタアクリル酸を混合することによって調製された。単量体混合物は標準の条件下で混合することにより乳化された。600 g の脱イオン水および 113.5 g のラウリル硫酸のナトリウム塩が 3 リットルフラスコに充填され、内容物は 83-85℃ に加熱された。91 g の 4.7% 過硫酸アンモニウムの水性溶液が反応器に添加された。乳化単量体混合物が一定速度で、内容物の温度を 83-85℃ に維持しつつ 120 分にわたり添加された。添加完了後、フラスコの内容物は 65℃ に冷却された。残りの単量体は水性硫酸第 1 鉄、水性ターシャリーブチルヒドロペルオキシド、およびスルホキシレートホルムアルデヒドナトリウムの逐次的添加によって減少させられた。重合体はアンモニアで  $pH 6.2$  に中和され、Kathon ブランド L X 殺生物剤が添加された。生成物は脱イオン水で希釈され 44.6 重量%の重合体固形分レベルを提供した。エマルジョンは 57 nm の平均粒子径および 67 cps の粘度を有していた。

【0056】比較例 No. 10

比較例 No. 10 は比較例 No. 9 と実質的に同じ方法

で製造された。比較例 No. 10 は酸レベル、石鹸、および固形分において異なった。

【0057】比較例 No. 10 (2%MAA)

単量体の混合物は 405 g の脱イオン水、2.8 g のドデシルベンゼンスルフェート、5.5 g のポリエトキシノニルフェノールのナトリウム塩、472 g のメチルメタアクリレート、401 g のブチルアクリレート、および 18.4 g のメタアクリル酸を混合することによって調製された。462 g の脱イオン水および 37.2 g のドデシルベンゼンスルフェート、111 g のポリエトキシノニルフェノールのナトリウム塩、113.5 g のラウリル硫酸のナトリウム塩が 3 リットルフラスコに充填され、内容物は 83-85℃ に加熱された。13 g の 2.2% 過硫酸アンモニウムの水性溶液が反応器に添加された。乳化単量体混合物および 45 g の 1.6% 過硫酸アンモニウムの水性溶液が一定速度で、別々に、内容物の温度を 83-85℃ に維持しつつ 120 分にわたり添加された。生成物は脱イオン水で希釈され 45.9 重量%のポリマー固形分レベルを提供した。ラテックスは 76 nm の平均粒子径、 $pH 6.3$ 、および 90 cps の粘度を有していた。

【0058】実施例 No. 11 (2%オリゴマー A)

この乳化重合体は上述の比較例 10 に記載されたのと実質的に同じ方法で製造された。単量体の混合物は 240 g の脱イオン水、6.1 g のラウリル硫酸のナトリウム塩、461 g のメチルメタアクリレート、393 g のブチルアクリレート、および 60.6 g の 29% のオリゴマー A の溶液を混合することによって調製された。単量体混合物は標準の条件下で混合することにより乳化された。600 g の脱イオン水および 93.4 g のラウリル硫酸のナトリウム塩が 3 リットルフラスコに充填され、内容物は 83-85℃ に加熱された。92 g の 4.7% 過硫酸アンモニウムの水性溶液が反応器に添加された。乳化単量体混合物が一定速度で、内容物の温度を 83-85℃ に維持しつつ 120 分にわたり添加された。添加完了後、フラスコの内容物は 65℃ に冷却された。残りの単量体は水性硫酸第 1 鉄、水性ターシャリーブチルヒドロペルオキシド、およびスルホキシレートホルムアルデヒドナトリウムの逐次的添加によって減少させられた。重合体はアンモニアで  $pH 4.0$  に中和され、Kathon ブランド L X 殺生物剤が添加された。生成物は脱イオン水で希釈され 44.6 重量%の重合体固形分レベルを提供した。ラテックスは 68 nm の平均粒子径および 227 cps の粘度を有していた。

【0059】実施例 No. 12 から 16

実施例 No. 12 から 16 は実施例 No. 11 と実質的に同じ方法で製造された。実施例 No. 12 から 16 はオリゴマー、オリゴマーレベル、組成および固形分で異なった。

【0060】実施例 No. 12 (2%オリゴマー B)

用いられた単量体の比率は、445 g のメチルメタアクリレート、378 g のブチルアクリレートおよび 25.4 g のオリゴマー B の 6.6% 水性溶液であった。665 g の脱イオン水および 111 g のラウリル硫酸のナトリウム塩が 3 リットルフラスコに充填され、内容物は 83-85℃ に加熱された。89 g の 4.7% 過硫酸アンモニウムの水性溶液が反応系に添加された。乳化単量体混合物は、内容物の温度を 83-85℃ に維持しつつ、120 分にわたり一定速度で加えられた。最終的なラテックスは 51 nm の平均粒子径、pH=4.1、および 182 cps の粘度を有し、44.2 重量% の重合体固形分であった。

【0061】実施例 No. 13 (5% オリゴマー B)  
用いられた単量体の比率は、303 g のメチルメタアクリレート、257 g のブチルアクリレートおよび 44.6 g のオリゴマー B の 6.6% 水性溶液であった。460 g の脱イオン水および 78 g のラウリル硫酸のナトリウム塩が 3 リットルフラスコに充填され、内容物は 83-85℃ に加熱された。63 g の 4.7% 過硫酸アンモニウムの水性溶液が反応系に添加された。乳化単量体混合物は、内容物の温度を 83-85℃ に維持しつつ、120 分にわたり一定速度で加えられた。最終的なラテックスは 53 nm の平均粒子径、pH=2.8、および 50 cps の粘度を有し、44.2 重量% の重合体固形分であった。

【0062】実施例 No. 14 (5% オリゴマー C)  
用いられた単量体の比率は、303 g のメチルメタアクリレート、257 g のブチルアクリレートおよび 111 g のオリゴマー C の 2.7% 水性溶液であった。425 g の脱イオン水および 78 g のラウリル硫酸のナトリウム塩が 3 リットルフラスコに充填され、内容物は 83-85℃ に加熱された。63 g の 4.7% 過硫酸アンモニウムの水性溶液が反応系に添加された。乳化単量体混合物は、内容物の温度を 83-85℃ に維持しつつ、120 分にわたり一定速度で加えられた。最終的なラテックスは 54 nm の平均粒子径、pH=2.6、および 324 cps の粘度を有し、43.7 重量% の重合体固形分であった。

【0063】実施例 No. 15 (5% オリゴマー A)  
用いられた単量体の比率は、303 g のメチルメタアクリレート、257 g のブチルアクリレートおよび 104 g のオリゴマー A の 2.8% 水性溶液であった。585 g の脱イオン水および 63 g のラウリル硫酸のナトリウム塩が 3 リットルフラスコに充填され、内容物は 83-85℃ に加熱された。63 g の 4.7% 過硫酸アンモニウムの水性溶液が反応系に添加された。乳化単量体混合物は、内容物の温度を 83-85℃ に維持しつつ、120 分にわたり一定速度で加えられた。最終的なラテックスは 45 nm の平均粒子径、pH=2.4、および 114 cps の粘度を有し、39.3 重量% の重合体固形分であ

った。

【0064】実施例 No. 16 (5% オリゴマー A、高固形分)

用いられた単量体の比率は、303 g のメチルメタアクリレート、257 g のブチルアクリレートおよび 104 g のオリゴマー A の 2.8% 水性溶液であった。280 g の脱イオン水および 63 g のラウリル硫酸ナトリウム塩が 3 リットルフラスコに充填され、内容物は 83-85℃ に加熱された。63 g の 4.7% 過硫酸アンモニウムの水性溶液が反応系に添加された。乳化単量体混合物は、内容物の温度を 83-85℃ に維持しつつ、120 分にわたり一定速度で加えられた。最終的なラテックスは 77 nm の平均粒子径、pH=2.1、および 3920 cps の粘度を有し、49.7 重量% の重合体固形分であった。

【0065】超微細ラテックスと大粒子サイズラテックスのブレンド

実施例 No. 17 (ブレンド試験のためのラージモード)

この乳化重合体は実質的に米国特許第 A 5356968 号に記載された方法で製造された。単量体の混合物は 338 g の脱イオン水、27 g のドデシルベンゼンスルホネート、2082 g のブチルアクリレート、161 g のアクリロニトリルおよび 58 g のアクリル酸を混合することによって調製された。単量体混合物は標準の条件下で混合することにより乳化された。854 g の脱イオン水が 3 リットルフラスコに充填され、内容物は 84-86℃ に加熱された。41 g の乳化重合体がフラスコに充填され、続いて、20.4 g の 2.7% 過硫酸ナトリウムの水性溶液が反応器に添加された。乳化単量体混合物および 98 g の 4.1% 過硫酸ナトリウムの水性溶液が一定速度で、内容物の温度を 84-86℃ に維持しつつ 180 分にわたり添加された。添加完了後、フラスコの内容物は 65℃ に冷却された。残りの単量体は水性硫酸第 1 鉄、エチレンジアミンテトラ酢酸、水性ターシャリーブチルヒドロペルオキシド、およびイソアスコルビン酸の逐次的添加によって減少させられた。重合体は水酸化ナトリウムで pH 5.7 に中和された。生成物は脱イオン水で希釈され 58.1 重量% の重合体固形分レベルを提供した。エマルジョンは 400 nm の平均粒子径および 349 cps の粘度を有していた。

【0066】実施例 No. 18 (ラージモード/超微細モードの 90/10 ブレンド)

11 g の実施例 No. 14 がアンモニアで pH 5.2 に中和された。この超微細エマルジョンの粘度は 18 cps であった。このラテックスは攪拌しつつ 99 g の実施例 17 に添加された。ブレンドは 56.7% の重合体固形分であり、pH=5.55 および粘度は 57 cps であった。ブレンドは室温で 24 時間静置された。24 時間後、沈降の様子はなく、pH は 5.54 であり、粘度

は54cpsであった。

【0067】実施例No. 19 (ラージモード／超微細モードの75/25ブレンド)

27.5gの実施例No. 14がアンモニアでpH5.2に中和された。この超微細ラテックスの粘度は18cpsであった。このラテックスは攪拌しつつ82.5gの実施例17に添加された。ブレンドは54.5%の重合体固形分であり、pH=5.57および粘度は38cpsであった。ブレンドは室温で24時間静置された。24時間後、沈降の様子はなく、pHは5.55であり、粘度は36cpsであった。

#### 【0068】安定性試験

上述のラテックスのそれぞれは、第1にpHの範囲に関して、第2にpH8、60℃で、一定期間、その安定性を試験された。

【0069】1. pH-粘度プロフィールは、pH3、7および9で、25℃で適当なスピンドルおよび速度を用いたBrookfield粘度計モデルDV-Iで、\*

表 A

ラテックス	pH 粘度プロフィール (25℃での cps)			熱老化粘度プロフィール (60℃での cps)				
	粘度 pH=3	粘度 pH=7	粘度 pH=9	pH	粘度 時間 0	粘度 1 週後	粘度 2 週後	粘度 4 週後
1	NM	1000	4220	8	4220	ゲル化		
2	NM	700	30000	8	30000			
3	NM	3648	ゲル化	8	ゲル化			
4	40	35	29	9	29	165	258	172
5	243	390	346	9	346	457	623	747
6	25	43	38	9	38	23	28	29
7	41	50	71	9	71	80	93	154
8	36	40	58	9	58	69	65	78
9	NM	248	>10000	8	1890	ゲル化		
10	NM	100	1508	8	1508	7640	8690	19000
11	4700	133	259	9	155	190	190	264
12	3120	37	30	9	35	30	66	69
13	52	80	31	9	31	33	43	65
14	82	30	33	9	33	32	31	35
15	52	90	74	9	74	39	44	50
16	3080	340	608	9	2320	2592	3284	3508

#### 【0072】1. pH-粘度プロフィール

4つの重要な観察結果がある。第1に、比較例は粘度において非常に大きなpH依存性を示す。比較例1、2および3ではラテックスがゲル化するか不可逆的に増粘する。酸レベルが増加するに伴い、粘度の上昇がより大きくなる。これはラテックスを安定化するための、従来の酸の使用量の限界を示す。比較例3 (8%MAA安定剤) と実施例8 (8%オリゴマー性安定剤) を比較する

\*各乳化重合体の150gの粘度を測定することによって決定された。各乳化重合体の初期pHは、5%塩酸または28%水酸化アンモニウムで3.0に調節され、粘度が測定された。次いで、各サンプルは28%水酸化アンモニウムでpH7およびpH9に調節され、粘度が測定された。

【0070】2. 高pHでの熱老化粘度 (heat age viscosities) は乳化重合体サンプル150gのpHを、サンプルを凝集させることなくpH9に近づけるように調節することによって決定された。粘度は25℃で適当なスピンドルおよび速度を用いたBrookfield粘度計モデルDV-Iで測定された。サンプルは60℃のオープンに貯蔵された。粘度は1、2および4週後に60℃で再測定された。試験の結果は以下の表Aに示す。

#### 【0071】

【表1】

とき、本発明の効果が顕著に示される。

【0073】第2に、本発明の実施例はpHに依存しない粘度を有する。実施例4-8および13-15を比較する。粘度は低いのが、より有意に、粘度がpHの範囲を通して実質的に一定である。この効果は、低レベルおよび高レベルのオリゴマー性安定剤で認められる。

【0074】第3に、本発明の分散物の粘度は固形分比例するが、固形分の影響力は最小化される—実施例1

5 および 16 参照。同じオリゴマーが同じレベルで充填された。より高い固形分の実施例はより高い粘度を有する。しかし、固形分で 10% の違いがあることを考慮すると、粘度の違いは小さい。

【0075】第 4 に、本発明の実施例のいくつかは、pH を増加させるのに伴って、実際に粘度が減少する一実施例 11 および 12 参照。

#### 【0076】2. 熱老化粘度データ

熱老化安定性試験は昇温下での粘度安定性を示す。この試験はシェルフライフの促進された指標である。比較例 10 は、高い pH では、それらは本質的に室温で不安定であるために、pH 9 で試験されることができなかった。比\*

\* 較例番号 1、2、3、9 および 10 は pH 8 でのみ試験されることができた。pH 8 でさえ、加熱後、比較例サンプルは不可逆的に凝集するか、または許容されないレベルまで増粘した。

【0077】本発明の実施例は pH 9 で試験された。それらはすべて試験の過程にわたって非常に安定であった。高 pH での非常に低い粘度が、試験の負荷の多い条件下で維持された。高固形分の実施例番号 5 および 16 は 2 つの要因により増加された粘度を有していたが、最終的な粘度は相対的に低いままであった。熱老化試験の完了後、本発明のすべての実施例はさらなる試験のために使用されることができた。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I

テ-マコ-ド (参考)

C 0 8 L 31/02

C 0 8 L 31/02

33/08

33/08

33/20

33/20

33/26

33/26

//(C 0 8 L 101/02

57:00)

(72) 発明者 ゲーリー・デービッド・グリーンブラット  
アメリカ合衆国ペンシルバニア州 19046,  
ライダル, ウインター・ロード・854